

SÉRIE A, N° 187

N° D'ORDRE :

211

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

**Jean LOBECK**

Ingénieur-chimiste diplômé de l'École Polytechnique de Zurich.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR LES NAPHTISOINDIGOTINES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **30** mai 1929 devant la Commission d'examen.

MM. V. AUGER..... *Président.*

M. GUICHARD .... } *Examinateurs.*

M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS... }

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929







SÉRIE A, N° 187

N° D'ORDRE :

211

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

**Jean LOBECK**

Ingénieur-chimiste diplômé de l'École Polytechnique de Zurich.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR LES NAPHTISOINDIGOTINES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 mai 1929 devant la Commission d'examen.

MM. V. AUGER..... *Président.*

M. GUICHARD.... } *Examineurs.*

M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS... }

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen*..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyens honoraires*.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

*Profess. honoraires*. { A. JOANNIS. A. LEDUC.  
H. LE CHATELIER. R. DONGIER.  
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.  
A. FERNBACH.

|                               |                                           |
|-------------------------------|-------------------------------------------|
| ÉMILE PICARD.....             | Analyse supér. et algèbre supérieure.     |
| G. KOENIGS.....               | Mécanique physique et expérimentale.      |
| E. GOURSAT.....               | Calcul différentiel et calcul intégral.   |
| P. JANET.....                 | Electrotechnique générale.                |
| F. WALLERANT...               | Minéralogie.                              |
| H. ANDOYER.....               | Astronomie.                               |
| P. PAINLEVE.....              | Mécanique anal. et mécanique céleste.     |
| GABRIEL BERTRAND              | Chimie biologique.                        |
| M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.       |
| M. CAULLERY.....              | Zoologie (Evolution des êtres organisés)  |
| G. URBAIN.....                | Chimie générale.                          |
| ÉMILE BOREL.....              | Calcul des probabilités et phys. mathém.  |
| L. MARCHIS.....               | Aviation.                                 |
| JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                          |
| RÉMY PERRIER.....             | Zoologie (Enseignement P. C. N.).         |
| H. ABRAHAM.....               | Physique.                                 |
| M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                     |
| E. CARTAN.....                | Géométrie supérieure.                     |
| L. LAPICQUE.....              | Physiologie générale.                     |
| E. VESSIOT.....               | Théorie des fonct. et th. des transf.     |
| A. COTTON.....                | Physique générale.                        |
| J. DRACH.....                 | Application de l'analyse à la géométrie.  |
| CHARLES FABRY....             | Physique.                                 |
| CHARLES PÉREZ....             | Zoologie.                                 |
| LÉON BERTRAND....             | Géolog. structurale et géolog. appliquée  |
| R. LESPIEAU.....              | Théories chimiques.                       |
| E. RABAUD.....                | Biologie expérimentale.                   |
| P. PORTIER.....               | Physiologie comparée.                     |
| E. BLAISE.....                | Chimie organique.                         |
| P.-A. DANGEARD...             | Botanique.                                |
| P. MONTEL.....                | Mécanique rationnelle.                    |
| P. WINTREBERT...              | Anatomie et histologie comparées.         |
| O. DUBOSQ.....                | Biologie maritime.                        |
| G. JULIA.....                 | Mathématiques générales.                  |
| A. MAILHE.....                | Etude des combustibles.                   |
| L. LUTAUD.....                | Géogr. physique et géol. dynamique.       |
| EUGÈNE BLOCH....              | Physique théorique et phys. céleste.      |
| HENRI VILLAT....              | Mécanique des fluides et applications.    |
| CH. JACOB.....                | Géologie.                                 |
| P. PASCAL.....                | Chimie appliquée.                         |
| LÉON BRILLOUIN..              | Théories physiques.                       |
| N.....                        | Chimie minérale.                          |
| E. PÉCHARD.....               | Chimie (Ens. P. C. N.)                    |
| V. AUGER.....                 | Chimie analytique.                        |
| M. GUICHARD....               | Chimie minérale.                          |
| A. GUILLET.....               | Physique.                                 |
| C. MAUGUIN.....               | Minéralogie.                              |
| L. BLARINGHEM...              | Botanique.                                |
| A. MICHEL-LÉVY...             | Pétrographie.                             |
| A. DEREIMS.....               | Géologie.                                 |
| A. DENJOY.....                | Calcul diff. et int.                      |
| H. BENARD.....                | Physique (P.C.N.).                        |
| E. DARMOIS.....               | Physique.                                 |
| G. BRUHAT.....                | Physique.                                 |
| H. MOUTON.....                | Chimie physique.                          |
| L. JOLEAUD.....               | Paléontologie.                            |
| M. JAVILLIER....              | Chimie biologique.                        |
| A. DUFOUR.....                | Physique (P.C.N.).                        |
| F. PICARD.....                | Zoologie (Evolution des êtres organisés). |
| ROBERT LÉVY....               | Zoologie.                                 |
| L. DUNOYER.....               | Optique appliquée.                        |
| A. GUILLIERMOND               | Botanique (P.C.N.).                       |
| A. DEBIERNE.....              | Radioactivité.                            |
| M. FRÉCHET.....               | Calcul des probabilités et phys. mathém.  |



*Secrétaire*..... DANIEL TOMBECK.

A MON MAITRE

MONSIEUR A. WAHL

Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers.

*Témoignage de ma plus profonde  
gratitude.*



A MES CHERS PARENTS

*Souvenir très reconnaissant.*



# RECHERCHES SUR LES NAPHTISOINDIGOTINES

Par JEAN LOBECK

## INTRODUCTION

Les travaux de M. A. Wahl et de ses élèves, Hansen, Faivret, Fericean, ont contribué à jeter quelque clarté sur le chapitre des dérivés de l'indigo comprenant l'indine, l'isatyde, la disulfisatyde, l'isatane, dont l'étude jusque-là très sommaire était restée fort obscure.

En démontrant que l'indine de Laurent est identique avec l'isoindigotine de Wahl et Bagard on a ainsi fixé tout d'abord la constitution de l'indine. Ce fait important a servi ensuite de point de départ pour l'établissement de la constitution de l'isatane, de l'isatyde et de la disulfisatyde.

Ces faits étant établis dans le cas des dérivés immédiats de l'isatine, ont alors été généralisés, la plupart, sur les méthyl-5-et méthyl-7-isatines par Faivret, d'une part et sur les chloro-5-et chloro-7-isatines par Fericean d'autre part.

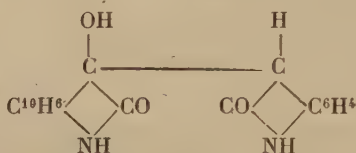
Ces travaux ont montré qu'il s'agissait là de réactions générales, tout au moins dans la série de l'isatine et de ses produits de substitution.

Il était donc intéressant de rechercher si cette généralité subsiste encore lorsqu'on s'adresse aux isatines renfermant un noyau naphthalénique. C'est ce qui nous a conduit à essayer d'appliquer ces réactions aux  $\alpha$  et  $\beta$  naphtisatines ; c'est le but de ce travail.

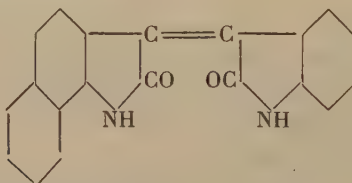
L'isatine ordinaire et quelques-uns de ses dérivés substitués sont des produits courants que l'on trouve dans le commerce ou que l'on peut aisément préparer, il n'est pas de

même des deux naphtisatines : il est nécessaire de les préparer, ce qui offre quelques difficultés. Nous avons essayé successivement les diverses méthodes décrites dans la littérature, afin de porter notre choix sur celle qui a paru la plus susceptible de nous donner la matière première en abondance.

Nous avons alors utilisé les naphtisatines pour effectuer sur elles un certain nombre de réactions parallèles à celles que fournit l'isatine. C'est ainsi que l' $\alpha$  et la  $\beta$ -naphtisatine se condensent avec l'oxindol en milieu alcoolique, sous l'influence d'ammoniaque ou de quelques gouttes de pipéridine pour donner les isatanes correspondants, contenant un noyau naphthalénique et un noyau benzénique et pour lesquels nous proposons le terme *phénonaphtisatanes*.



Ces composés incolores se déshydratent par ébullition avec HCl acétique en fournissant les isoindigotines correspondantes qui sont colorées. Mais alors que l'isoindigoïde dérivé de l' $\alpha$ -naphtisatine



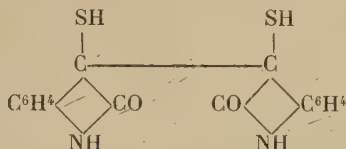
ou  $\alpha$ -naphthindol-3-indol-3'-indigo est stable et cristallisé, le dérivé  $\beta$  correspondant est beaucoup plus sensible et n'a pas pu être isolé.

Les mêmes produits se forment, d'ailleurs, en condensant directement les  $\alpha$  et  $\beta$ -naphtisatines avec l'oxindol en milieu acétique chlorhydrique. L'étude a surtout porté sur l'isoindigoïde précédent. Il présente les caractères des isoindigoïdes

préparés jusqu'ici : en particulier il fournit avec l'acide sulfurique concentré un acide disulfonique dont les sels ont été préparés et analysés.

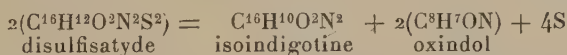
Parmi les dérivés de l'isatine, la disulfisatyde est un des plus intéressants par suite des dédoublements auxquels ce composé se prête. C'est avec la disulfisatyde que Laurent obtint pour la première fois l'indine.

Divers dédoublements ont conduit à représenter la constitution de la disulfisatyde par la formule :



Enfin, plus récemment, la préparation même des disulfisatydes, au départ des isatines, a été considérablement améliorée tant au point de vue du rendement, que de la pureté du produit. D'autre part la réaction de Laurent qui consiste à dédoubler la disulfisatyde par les alcalis caustiques fournit comme ce savant l'avait d'ailleurs observé, de l'indine et de l'isatine. A vrai dire il se forme d'abord la leucoisindigotine puisque le colorant exige pour se former la présence de l'oxygène de l'air.

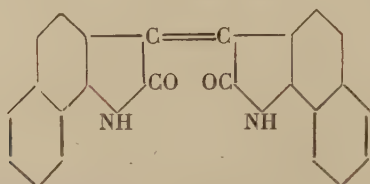
Un dédoublement plus intéressant, parce qu'inattendu, fut observé par Wahl et Faivret ainsi que par Fericean. Il consiste dans l'action de la pyridine bouillante qui fournit de l'isoindigotine, de l'oxindol et du soufre, suivant l'équation :



Il était donc intéressant de vérifier la généralité de ces réactions en les appliquant aux  $\alpha$  et  $\beta$ -naphthodisulfisatydes. Celles-ci ont été préparées au départ des naphthisatines par la méthode de Wahl et Fericean qui consiste à faire agir à froid  $\text{H}^2\text{S}$  sur une suspension d'isatine dans l'alcool méthylique.

Cette réaction a effectivement fourni des produits incolores mais dont la teneur en soufre a toujours été trouvée un peu trop élevée.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on soumet l' $\alpha$ -naphthodisulfisatyde à l'action de la pyridine bouillante, la solution se colore et il se forme un précipité noir qui est insoluble dans tous les dissolvants mais dont la composition et les propriétés correspondent à celles de l' $\alpha$ -dinaphtisoindigotine.

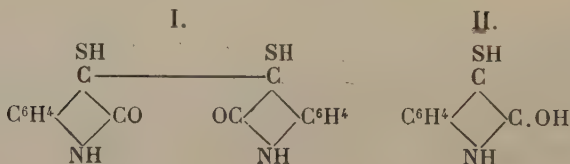


Le dédoublement doit fournir aussi du naphtoxindol. Ce composé a pu être en effet péniblement retrouvé dans les eaux-mères et la petite quantité ainsi obtenue a suffi pour le caractériser par sa combinaison benzyldénique cristallisée.

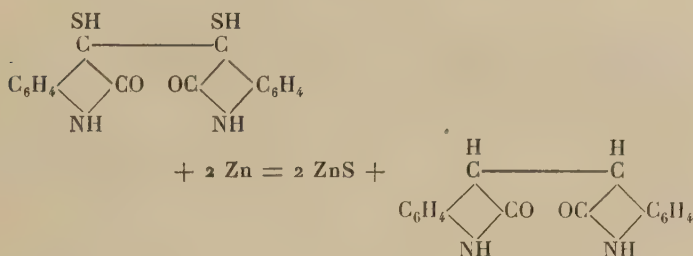
Quant à la  $\beta$ -dinaphtodisulfisatyde, elle présente cette différence que le produit se dissout dans la pyridine et qu'en chauffant, la solution prend une couleur verte d'où on n'a pas pu isoler l'isoindigotine à l'état pur.

L' $\alpha$ -dinaphtisoindigotine forme un acide disulfonique dont les sels sont cristallisés.

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, MM. Wahl et Hansen ont confirmé la composition de la disulfisatyde déjà établie par Laurent et en ont donné comme constitution probable la formule I.

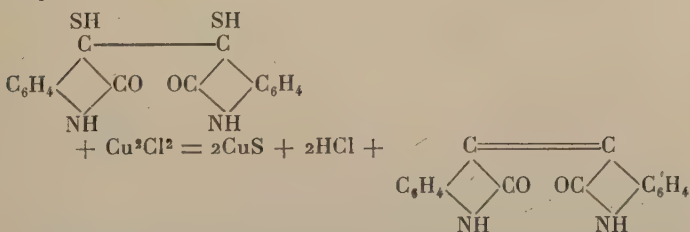


Sander <sup>(1)</sup> a proposé une formule plus simple II mais que les recherches de MM. Wahl et Fericean n'ont pas confirmée. Un des arguments cité en faveur de la formule I, c'est la transformation de la disulfisatyde en leucoisindigotine cristallisée, qui s'explique aisément :



Dans cette réaction il y a simplement élimination de soufre. Nous avons pensé, que s'il était possible d'enlever à la fois le groupement SH tout entier, on devrait obtenir non plus la leucoisindigotine, mais bien l'isindigotine elle-même.

Or il est un réactif qui devrait permettre à la fois l'élimination de S et de H, c'est le chlorure cuivreux  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$  suivant l'équation :



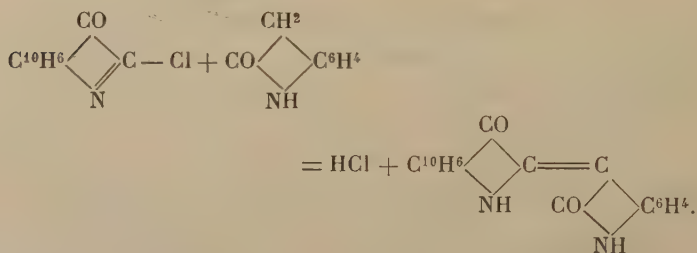
Effectivement nous avons observé qu'en chauffant au bain-marie vers  $60^\circ$  une solution ou suspension de disulfisatyde dans l'acide acétique, à laquelle on a ajouté du chlorure cuivreux sec, celui-ci noircit rapidement, la liqueur se colore en rouge orangé. En achevant par une légère ébullition et

(1) SANDER, *Berichte*, t. LVIII, p. 824 (1925).

filtrant bouillant, l'isoindigotine se sépare immédiatement à l'état de belles aiguilles brillantes.

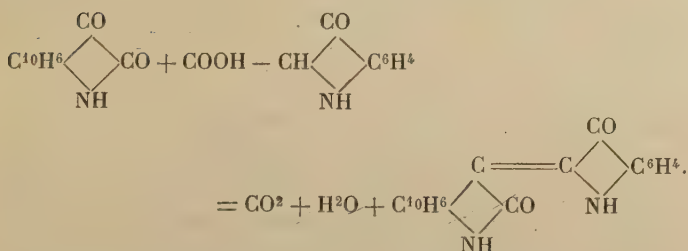
Cette réaction est générale, elle réussit non seulement avec la disulfisatide, mais avec les méthyl- et les chlorodisulfisatides. En l'appliquant aux dinaphtodisulfisatides elle nous a donné l' $\alpha$ -dinaphtisoindigotine. Quant à la  $\beta$ -dinaphtisoindigotine elle semble bien se former également, mais il a été impossible de l'obtenir cristallisée. A part l'isoindigotine ordinaire tous ces produits sont insolubles dans l'acide acétique et se précipitent mélangés au sulfure de cuivre. Dans ces cas ce sel a été enlevé par l'acide chlorhydrique concentré et chaud.

Enfin, disposant des naphtisatines, nous avons fait agir leurs chlorures sur l'oxindol suivant la réaction décrite par MM. Wahl et Bagard. On obtient effectivement avec le chlorure de  $\beta$ -naphtisatine l'indirubine qui a pris naissance d'après la réaction :



Il est curieux qu'en remplaçant le chlorure de  $\beta$ -naphtisatine par celui de l' $\alpha$ -naphtisatine on obtienne un composé résineux, coloré en brun violacé et d'où l'on n'a pas pu extraire de colorant cristallisé.

On sait que cette méthode fournit des indirubines qui sont isomères avec celles que donne la synthèse de Baeyer. Celle-ci consiste dans la condensation des isatines avec des indoxyles ou les acides indoxyliques :



Cette réaction réussit avec l' $\alpha$ -naphtisatine, mais il n'a pas été possible de l'effectuer avec la  $\beta$ -naphtisatine.

Ce travail est divisé en 5 chapitres.

Nous avons consacré le premier à quelques considérations sur la préparation des naphtisatines. La condensation de ces substances avec l'oxindol pour fournir les isatanes et les indigotines correspondantes ainsi que les dérivés de ces dernières forme l'objet du second chapitre. Dans le chapitre III se trouvent décrites les dinaphtodisulfisatydes et leur dédoublement par la pyridine en dinaphtisoindigotines, dont l' $\alpha$  seule a pu être isolée et transformée en dérivés sulfonés. Nous avons décrit dans le chapitre IV une nouvelle méthode de transformation des disulfisatydes par l'action du chlorure cuivreux qui fournit directement les isoindigotines. Le dernier chapitre traite de la synthèse des indirubines mixtes par l'action du chlorure de  $\beta$ -naphtisatine sur l'oxindol et par l'action de l'acide indoxylrique sur l' $\alpha$ -naphtisatine. Enfin quelques conclusions termineront cet exposé.

Ces recherches ont été exécutées au Laboratoire de Chimie Tinctoriale du Conservatoire National des Arts et Métiers sous la haute direction de M. le Professeur A. Wahl qui nous les a inspirées et qui a bien voulu nous guider de ses conseils précieux pendant toute la durée du travail. Aussi nous sommes heureux de lui exprimer ici nos plus chaleureux remerciements et notre profonde reconnaissance.

Nous remercions également notre cher oncle M. le Docteur H. Meyer qui nous a toujours suivi avec un très vif intérêt ainsi que M. Rolland, préparateur aux Arts et Métiers.

## CHAPITRE PREMIER

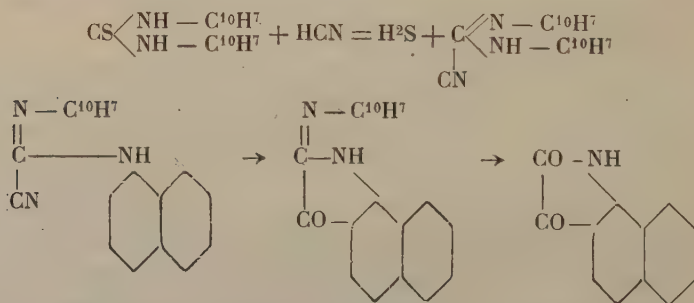
### LES MATIÈRES PREMIÈRES

#### Préparation des naphtisatines.

Les isatines, et en particulier les naphtisatines, peuvent être obtenues par diverses méthodes dont la description assez complète a été donnée par Martinet <sup>(1)</sup>. Cet auteur a lui-même apporté une contribution importante à ces préparations, qui consiste en une série de réactions qui fournissent finalement les naphtisatines au départ des naphtylaminés et de l'éther mésoxalique.

Depuis cette époque, F. Mayer a publié un procédé de préparation de l' $\alpha$ -naphtisatine qui consiste à condenser la méthyl-2-nitro-1-naphtaline avec l'oxalate d'éthyle <sup>(2)</sup>.

Enfin Dreyfus a appliqué la méthode de Sandmeyer aux naphtylaminés c'est-à-dire qu'il fait agir  $\text{CS}^2$  sur les naphtylaminés et traite directement par le cyanure de potassium.



<sup>(1)</sup> *Ann. de Ch. et de Ph.*, 9<sup>e</sup> série, XI, p. 14 (1919).

<sup>(2)</sup> *Berichte*, t. XLIX, p. 2137 (1916); t. LI, pp. 510 et 1244 (1918).

L'acide naphtylimino - naphtylamino - cyanoformique se cyclise au sein d'acide sulfurique pour donner, comme l'indiquent les formules ci-dessus, la naphthalide de la naphtisatine que l'ébullition avec les acides dilués hydrolyse en naphtisatine et naphtylamine <sup>(1)</sup>.

Il est à remarquer que la synthèse de Sandmeyer <sup>(2)</sup> par le chloral et l'acide hydroxylamine sulfonique, qui fournit de si bons rendements avec les amines benzéniques, ne s'applique pas aux naphtylamines.

Nous avons exécuté quelques essais destinés à déterminer le procédé de préparation le plus avantageux. C'est ainsi que nous nous sommes adressé au procédé décrit par Hinsberg qui consiste à faire agir le glyoxal, ou mieux, sa combinaison bisulfite sur les naphtylamines. Malheureusement, ce procédé qui paraît si simple ne nous a donné que de très mauvais rendements <sup>(3)</sup>.

Nous avons alors envisagé la méthode de Martinet. Celle-ci nécessite la préparation préalable des éthers mésoxaliques que le procédé de Bouveault et Wahl <sup>(4)</sup> a rendue des plus faciles. On sait qu'il repose sur la réaction des vapeurs nitreuses sur les éthers maloniques ; il se forme d'abord le dérivé nitrosé qui, sous l'action prolongée des gaz nitreux se transforme en mésoxalate. Cette méthode a reçu, dans la suite un grand nombre d'applications et a été plus ou moins modifiée par divers auteurs <sup>(5)</sup>.

En chauffant à l'ébullition une solution de mésoxalate

---

<sup>(1)</sup> FRIEDLÄNDER, t. VII, p. 276 ; *D. R. P.*, 152 019, 1902-1904 ; t. II, p. 284 ; *D. R. P.*, 269 750 1912-1914.

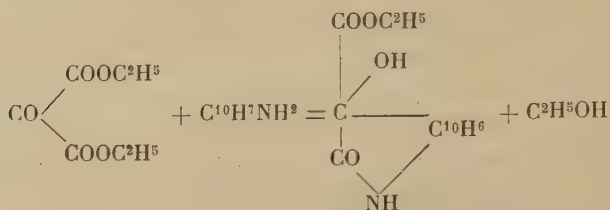
<sup>(2)</sup> SANDMEYER, *Helvetica Chemica Acta*, t. II, p. 234 (1919).

<sup>(3)</sup> HINSBERG, *Berichte*, t. XXI, p. 117 (1888) ; t. XXIV, p. 3235 (1891) ; t. XXXI, p. 253 (1898).

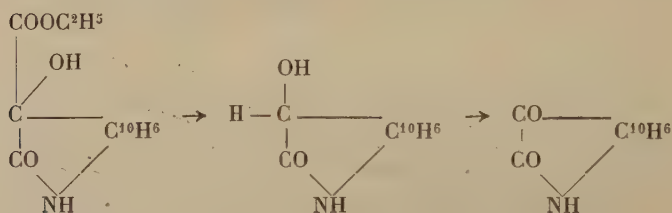
<sup>(4)</sup> BOUVEAULT et WAHL, *Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIX, p. 963, 1903 ; *C. R.*, t. CXXVIII, p. 1221 (1904).

<sup>(5)</sup> SCHMITT, *Ann. de Ph. et de Ch.*, 8<sup>e</sup> série, t. XII, p. 406 (1907) ; GENTISS et TARNOWSKI, *Journal of the Amer. Chem. Soc.*, t. XXX, p. 1264 (1908) ; MEYER, *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 423 (1911).

d'éthyle et de naphtylamine dans l'acide acétique glacial, Martinet obtient l'acide naphtodioxindol-3-carbonique :



Cet éther, chauffé avec un alcali caustique en présence de l'oxygène de l'air est saponifié et perd de l'acide carbonique, en même temps que le dioxindol formé subit l'oxydation et se trouve transformé en l'isatine correspondante.



Il suffit d'acidifier la solution alcaline pour voir la  $\beta$ -naphtisatine se précipiter en cristaux rouges tandis que dans le cas du dérivé  $\alpha$  c'est l'acide naphtisatique qui se forme et qu'un chauffage au bain-marie cyclise en isatine.

Les rendements en naphtisatines sont de 90 o/o et les produits bruts sont suffisamment purs pour ne pas nécessiter une recristallisation; celle-ci est d'ailleurs facilement réalisable soit dans l'acide acétique soit dans l'alcool bouillants.

Lorsqu'on saponifie les éthers naphtodioxindol-carboniques, à l'abri de l'air, dans un courant d'hydrogène, on obtient, comme l'indique Martinet, les naphtodioxindols avec d'excellents rendements qui atteignent 95 o/o de la théorie.

*$\beta$ -Dinaphtyldiaminomalonate d'éthyle.*

Voulant préparer l'éther  $\beta$ -naphtodioxindol-3-carbonique en mélangeant des solutions bouillantes d'une molécule de  $\beta$ -naphtylamine et d'une molécule d'éther mésoxalique au sein de l'acide acétique, nous avons constaté la formation d'un précipité volumineux jaune clair, soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans les alcalis et dont le point de fusion ne correspondait pas à celui du composé cherché.

Nous avons préparé de nouvelles quantités de ce produit en variant les conditions, en chauffant 1/4 d'heure au bain-marie 10 g. de mésoxalate avec 7 g. de  $\beta$ -naphtylamine, dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique contenant la moitié d'eau. La masse ne tardait pas à se prendre en un bloc; on verse dans l'eau, essore et lave à l'éther. L'acide glacial exempt d'eau donne, dans ces conditions, l'éther naphtodioxindol-3-carbonique.

Or nous avons toujours été frappé des rendements si faibles pour une réaction cependant si nette. Il se formait toujours un peu d'éther naphtodioxindol-3-carbonique tandis qu'il restait de la naphtylamine inaltérée. Mais le bilan de la naphtylamine mise en œuvre, les analyses et finalement le dédoublement du composé par l'acide chlorhydrique étendu au bain-marie mirent hors de doute qu'il ne s'agissait point du naphtylamino-tartronate mais d'un composé contenant deux molécules de naphtylamine, c'est-à-dire du  $\beta$ -dinaphtyldiaminomalonate d'éthyle, non décrit dans la littérature.

Cependant Curtiss <sup>(1)</sup> a préparé l'anilinetartronate de méthyle avec de grandes précautions, tandis qu'en opérant comme nous, en milieu non anhydre, Schmitt <sup>(2)</sup> a toujours obtenu des diaryldiaminomalonates.

---

<sup>(1)</sup> CURTISS, *Journal of the Americ. Chem. Soc.*, t. XXXI, p. 1053, 1919 et t. XXXIII, p. 400, 1911.

<sup>(2)</sup> SCHMITT, *Ann. de Ch. et de Ph.*, loc. cit.

Le procédé de cet auteur <sup>(1)</sup> qui a préparé les homologues consiste à opérer dans l'acide acétique à froid en laissant simplement en contact pendant un jour. Le rendement portant sur 1 g. de naphtylamine était de 85 o/o.

Le corps obtenu est tout à fait blanc, soluble dans environ 50 parties d'alcool et cristallise en belles aiguilles. Après plusieurs cristallisations dans ce solvant le point de fusion est de 150°-152°. Il est remarquable que ce corps communique à l'alcool une teinte jaune clair à chaud qui disparaît complètement à froid.

#### *Analyses :*

1° 0 g. 2070 de substance ont donné 0 g. 5523 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 1146 de H<sup>2</sup>O ;

2° 0 g. 1630 de substance ont donné 0 g. 4374 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0899 de H<sup>2</sup>O ;

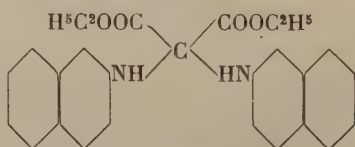
3° 0 g. 2295 de substance ont dégagé 12 cm<sup>3</sup> 5 d'azote, mesurés à 16° sous 759 mm. ;

4° 0 g. 2127 de substance ont dégagé 12 cm<sup>3</sup> 4 d'azote, mesurés à 18° sous 745 mm. ;

D'où trouvé : 1° C = 72,77 o/o ; H = 6,15 o/o ; N = 6,43 o/o ;  
2° C = 73,19 o/o ; H = 6,13 o/o ; N = 6,70 o/o.

Calculé pour C<sup>27</sup>H<sup>26</sup>O<sup>4</sup>N<sup>2</sup> : C = 73,31 o/o ; H = 5,88 o/o ;  
N = 6,33 o/o.

C'est donc bien le *di-β-naphtyl-diamino-malonate d'éthyle* :



Ce corps est insoluble dans l'eau. Chauffé pendant 1/2 heure dans l'acide acétique glacial, il donne de l'éther naphtodioxindol-3-carbonique. Dans l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique et chauffé longtemps au bain-marie, il se dédouble en β-naphtisatine et naphtylamine.

(1) SCHMITT, C. R., 141, p. 48 (1905).

Ce composé doit donc être considéré comme un produit intermédiaire dans la réaction de Martinet.

Il nous a été impossible de préparer le composé correspondant à l' $\alpha$ -naphtylamine; malgré de nombreux essais dans des conditions variées. Il s'est toujours formé l'éther naphto-dioxindol-carbonique.

### Nouveau mode de formation de la $\beta$ -naphtisatine.

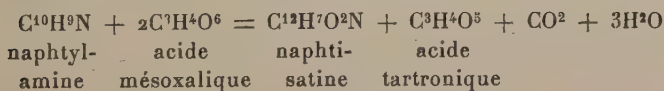
Au cours de nos essais de préparation du  $\beta$ -dinaphtyldiaminomalonate nous avons été surpris de voir que la  $\beta$ -naphtylamine donne avec le mésoxalate d'éthyle en milieu aqueux faiblement acidulé par l'acide chlorhydrique après un chauffage prolongé au bain-marie ou à ébullition, directement de la  $\beta$ -naphtisatine en très beaux cristaux. Il se forme à la surface du liquide une couche huileuse qui après une heure fait place à une première cristallisation de  $\beta$ -naphtisatine. Pour que la réaction soit complète il faut plus d'un jour; il se forme toujours de nouvelles quantités de naphtisatine, mais elles sont de moins en moins pures. Le produit fondait après une seule cristallisation dans l'alcool à 249°. Pour plus de sûreté nous en avons fait une *analyse* :

0 g. 1963 de substance ont donné 0 g. 5275 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0660 de H<sup>2</sup>O.

D'où trouvé : C = 73,29 o/o; H = 3,74 o/o.

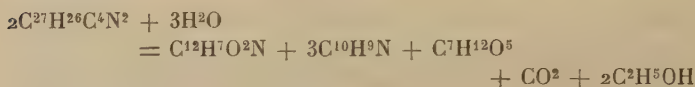
Calculé pour C<sup>12</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>N : C = 73,1 o/o; H = 3,5 o/o.

L'examen quantitatif de cette réaction nous a montré qu'une molécule de naphtylamine réagit avec 2 molécules de mésoxalate. Le rendement, calculé par rapport à ce dernier a toujours été voisin de 45 o/o. Ce fait s'explique facilement en admettant qu'une molécule de mésoxalate est réduite en acide tartrique, suivant l'équation :



Nous avons essayé d'employer un autre oxydant moins précieux mais sans succès. En faisant passer un courant d'oxygène, même avec un peu d'essence de térébenthine comme catalyseur, le rendement (toujours calculé sur la quantité de mésoxalate mise en œuvre) demeure encore en dessous de 50 o/o. L'eau oxygénée et le chlorure de cuivre agissent sur la naphtylamine; avec l'acide nitrique dilué on obtient un produit sale, résineux.

L'hydrolyse de l'éther  $\beta$ -dinaphtylaminomalonique s'établit suivant la réaction :



L' $\alpha$ -naphtylamine ne donne pas cette réaction, il se précipite un corps sale d'où l'on ne peut pas séparer de la naphtisatine.

#### Autres produits de départ.

L'oxindol et le dioxindol ont été préparés par réduction de l'isatine par la méthode classique <sup>(1)</sup>.

Quant aux corps analogues de la série naphthalénique, le procédé de Martin et nous a donné directement les naphto-dioxindols. Hinsberg (*loc. cit.*) a obtenu le  $\beta$ -naphtodioxindol en réduisant la naphtisatine avec du zinc en poudre au sein de l'acide acétique.

Le même auteur est arrivé aux naphtoxindols par un procédé qui nous a paru un peu pénible. Nous avons vainement essayé de préparer l' $\alpha$ -naphtoxindol par réduction du naphto-dioxindol avec de l'amalgame de sodium dont l'action sur le dioxindol est pourtant si nette <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> CH. MARSCHALK, *Berichte*, 45, 582, 1912; *J. f. pr. Ch.* (2), 88, pp. 227 et 233, 1913.

<sup>(2)</sup> *Id.*, *ibid.*

6 g. d' $\alpha$ -naphtodioxindol en suspension dans 150 cm<sup>3</sup> d'alcool et 180 cm<sup>3</sup> d'eau ont été traités par 90 g. d'amalgame (à 3 o/o) dans un courant de gaz carbonique. La masse n'ayant pas été transformée on a chauffé à l'ébullition en ajoutant de nouvelles quantités d'amalgame et d'acide chlorhydrique. Ainsi on a bien obtenu quelques cristaux blancs fondant à 245° sur le mercure (point de fusion de l' $\alpha$ -naphtoxindol d'après Hinsberg : 245°).

Nous avons réduit sans plus de succès directement l'éther  $\alpha$ -naphtodioxindol-3-carbonique qui aurait présenté l'avantage de se dissoudre assez facilement dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool.

Disons pour terminer que nous avons préparé une certaine quantité de  $\alpha$ - $\beta$ -dicétobutyrate d'éthyle (4) pour le condenser avec l'aniline, les  $\alpha$ - et  $\beta$ -naphtylamines, dans l'acide acétique glacial comme pour les condensations faites avec le mésoxalate d'éthyle. Mais la  $\beta$ -naphtylamine seule nous avait donné, un faible précipité jaune, cristallisable dans l'acide acétique, fondant vers 220°, insoluble dans l'acide chlorhydrique ou la potasse.

---

(4) BOUVEAULT et WAHL, *Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIII, p. 475, 1905.

## CHAPITRE II

### CONDENSATION DES NAPHTISATINES AVEC LES NAPHTODIOXINDOLS, LE DIOXINDOL ET L'OXINDOL ET DE L'ISATINE AVEC LES NAPHTODIOXINDOLS

Pour condenser le *dioxindol* avec les *naphtisatines* nous avons fait des essais en milieu alcoolique à froid et à chaud avec de la pipéridine ainsi qu'avec de l'ammoniaque comme catalyseur <sup>(1)</sup> mais sans que nous ayons pu observer la formation des isatydes qui théoriquement auraient dû se former. Il se formait un très faible précipité peu soluble quelquefois dans l'alcool à chaud.

Il nous a été impossible également de faire réagir les *naphtodioxindols* avec l'*isatine* ou avec les *naphtisatines*. Ainsi dans le but d'obtenir la  $\beta$ -mononaphtisatyde nous avons chauffé par exemple une solution de 2 g. 8 de  $\beta$ -naphtodioxindol et de 2 g. d'isatine dans 280 cm<sup>3</sup> d'alcool, additionnés de 8 gouttes de pipéridine, pendant 5 heures au bain-marie; le liquide filtré à chaud d'un petit précipité sale est resté coloré en rouge foncé et le lendemain la  $\beta$ -naphtisatine (F. 245-251°) s'est précipitée en beaux cristaux (1 g. 2).

L'*oxindol* par contre réagit très bien avec les *naphtisatines* à froid <sup>(2)</sup>. Nous avons d'abord laissé réagir ces corps dissous dans l'alcool puis nous avons vu que la réaction est

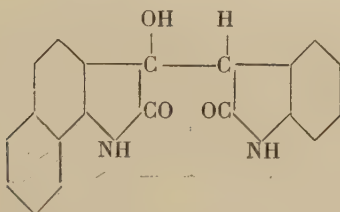
---

(1) HELLER, *Berichte*, t. XLIX, p. 1406, 1916; W. HANSEN, *Thèse Paris*, 1924, p. 36.

(2) STOLLÉ, *J. pr.*, t. CV, p. 137, 1922; W. HANSEN, *Thèse*, p. 41.

beaucoup plus nette quand on broie les produits dans un mortier avec très peu de solvant.

*α-mononaphtisatane.*



On obtient ce composé de la manière suivante : 1 g. 5 d'oxindol dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool et 2 g. 2 d' $\alpha$ -naphtisatine dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool sont tout simplement mélangés et additionnés de 5 gouttes d'ammoniaque ou de pipéridine. Après 2 heures un précipité rouge pâle, amorphe, collant aux parois s'est déjà formé. On laisse encore réagir pendant 3 jours puis on essore et on obtient 3 g. d'une poudre légèrement rose pâle, soit 80 o/o du rendement théorique. Le composé formé est insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans la potasse, mais en acidifiant il se précipite de cette solution de la naphtisatine rouge. Cet isatane ne se dissout pas ou très difficilement dans les solvants habituels. On peut le cristalliser dans 500 parties d'alcool ou 1.500 parties d'alcool méthylique. Courtes aiguilles épaisses, incolores sous le microscope. La teinte du produit reste toujours légèrement rose (des traces de naphtisatine inaltérée?). Le point de fusion est situé au-dessus de 200° mais le produit noircit.

*Analyses :*

1<sup>o</sup> 0 g. 1566 de substance ont donné 0 g. 4191 de CO<sub>2</sub> et 0 g. 0624 de H<sub>2</sub>O

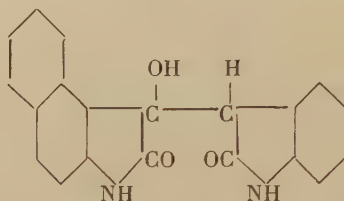
2<sup>o</sup> 0 g. 2263 de substance ont donné 0 g. 6036 de CO<sub>2</sub> et 0 g. 0877 de H<sub>2</sub>O.

3<sup>o</sup> 0 g. 2120 de substance ont dégagé 15 cm<sup>3</sup> 6 d'azote, mesurés à 21°,5 sous 753 mm,

D'où trouvé : 1° C = 72,99 o/o ; H = 4,43 o/o ; N = 8,47 o/o ;  
2° C = 72,75 o/o ; H = 4,31 o/o.

Calculé pour  $C^{20}H^{14}O^3N^2$  : C = 72,73 o/o ; H = 4,24 o/o ;  
N = 8,48 o/o.

*β-Mononaphtisatane.*



On procède de la manière suivante : 1 g. 5 d'oxindol et 2 g. de β-naphtisatine (l'α-naphtisatine réagit plus vite) sont broyés dans un mortier avec un peu d'alcool et quelques gouttes d'ammoniaque. En une heure le mélange est déjà très décoloré. Le lendemain on ajoute encore un petit peu d'oxindol et en broyant, les quelques cristaux rouges encore présents disparaissent peu à peu. Après les lavages à l'alcool bouillant il reste 3 g. 2 d'isatane amorphe, presque blanc, soit 95 o/o de la théorie. Les analyses montrent qu'il constitue bien l'isatane attendu :

1° 0 g. 2761 de substance ont donné 0 g. 7328 de  $CO^2$  et 0 g. 1154 de  $H^2O$ .

2° 0 g. 2294 de substance ont donné 0 g. 6127 de  $CO^2$  et 0 g. 0875 de  $H^2O$ .

3° 0 g. 2388 de substance ont dégagé 17 cm<sup>3</sup> 6 d'azote, mesurés à 23° sous 750 mm.

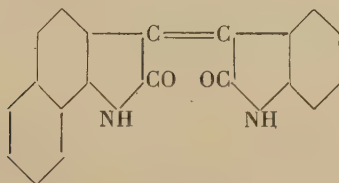
D'où trouvé : 1° C = 72,39 o/o ; H = 4,64 o/o ; N = 8,39 o/o ;  
2° C = 72,84 o/o ; H = 4,24 o/o.

Calculé pour  $C^{20}H^{14}O^3N^2$  ; C = 72,73 o/o ; H = 4,24 o/o ;  
N = 8,48 o/o.

Par cristallisation dans l'acide acétique nous avons obtenu des tablettes incolores, microscristallines, mais en faible quantité. Ce composé se comporte comme l'isatane préparé

au départ de l' $\alpha$ -naphtisatine vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et de la potasse et il ne se dissout pas mieux dans les solvants usuels. Il fond assez exactement à 199°.

*$\alpha$ -Naphtindol-3-indol-3'-indigo.*



Cet isoindigo s'obtient aisément au départ de l' $\alpha$ -mononaphtisatane : 1 g. d'isatane, 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 10 gouttes d'acide chlorhydrique sont chauffés au bain-marie pendant une heure. On filtre et obtient de suite 0 g. 83 d'isoindigo bien cristallisé, soit 87 o/o de la théorie. Dans les eaux-mères nous avons isolé une petite quantité d' $\alpha$ -naphtisatine (F. 255°) qui cristallise après refroidissement. Il est essentiel de prendre peu de solvant et beaucoup (relativement) d'acide chlorhydrique. L' $\alpha$ -mononaphtisoindigo n'est pas soluble dans l'acide acétique. Nous avons pu le cristalliser en l'extrayant avec de la pyridine au Soxhlet. Poudre brillante cristalline, noir violacé.

*Analyses :*

1° 0 g. 1321 de substance ont donné 0 g. 3704 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0512 de H<sup>2</sup>O.

2° 0 g. 1336 de substance ont donné 0 g. 3755 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0483 de H<sup>2</sup>O.

3° 0 g. 1470 de substance ont dégagé 11 cm<sup>3</sup> 2 d'azote, mesurée à 14° sous 763 mm.

D'où trouvé : 1° C = 76,47 o/o; H = 4,31 o/o; N = 8,96 o/o;  
2° C = 76,65 o/o; H = 4,02 o/o.

Calculé pour C<sup>24</sup>H<sup>14</sup>O<sup>2</sup>N<sup>2</sup> : C = 76,90 o/o; H = 3,89 o/o;  
N = 8,98 o/o.

Le rendement est un peu inférieur quand on veut partir directement de la naphtisatine <sup>(1)</sup>. Ainsi 3 g. de ce corps sont chauffés avec 2 g. d'oxindol, 30 cc. d'acide acétique et 4 gouttes d'acide chlorhydrique pendant 6 heures au bain-marie. Rendement 3 g. 4, soit 72 o/o de la théorie. L'indigo obtenu est également une très belle poudre, microcristalline et pour l'avoir tout de suite aussi pur que possible, on peut filtrer la solution des deux corps primitifs avant de les laisser réagir.

*Réduction.* — En ajoutant du zinc en poudre (3 g.) à l' $\alpha$ -mononaphtisoindigo (1 g.), en suspension dans l'acide acétique (20 cm<sup>3</sup>) bouillant, celui-ci ne tarde pas à se décolorer et après une demi-heure on peut verser dans l'eau, décanter et essorer pour avoir le leucoindigo brut. Mais il n'a pas pu être cristallisé par suite de son insolubilité. Il se dissout dans les alcalis aqueux ou alcooliques, mais il se réoxyde partiellement, même quand on filtre ces solutions directement dans l'acide chlorhydrique.

*Réduction acétylante.* — En vue d'obtenir un autre dérivé mieux cristallisable nous avons réduit dans l'anhydride acétique.

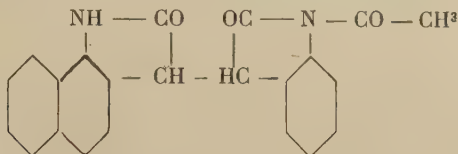
3 g. de l' $\alpha$ -mononaphtisoindigotine ont été traités à l'ébullition dans 60 cm<sup>3</sup> de ce solvant avec 3 g. d'acétate de sodium. Puis 6 g. de poudre de zinc ont été ajoutés par petites quantités. Après 20 minutes la décoloration est complète. On verse dans l'eau en décantant le reste de zinc inattaqué et l'acétate de zinc qui se sont déposés et on dissout l'anhydride acétique en digérant au bain-marie. Le précipité a été cristallisé dans l'acide acétique, digéré dans l'acide chlorhydrique dilué pour qu'il fût sûrement exempt de zinc, puis recristallisé dans l'acide acétique.

D'après l'analyse il doit s'agir non pas du dérivé diacétylé

---

<sup>(1)</sup> FAIVREI, *Thèse*, p. 22, Paris, 1926; WAHL et BAGARD, *C. R.*, t. CXLVIII, p. 719 (1909).

qui se forme d'habitude dans les cas analogues, mais de la *mono-acétyl-leuco-mono- $\alpha$ -napht-isoindigotine* :



La position du groupe acétyle reste indéterminée.

#### Analyses :

1<sup>o</sup> 0 g. 0978 de substance ont donné 0 g. 2667 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0408 de H<sup>2</sup>O.

2<sup>o</sup> 0 g. 1242 de substance ont dégagé 8 cm<sup>3</sup> 5 d'azote, mesurés à 22<sup>o</sup> et 750 mm.

D'où trouvé : C = 74,37 0/0 ; H = 4,64 0/0 ; N = 7,82 0/0.

Calculé pour C<sup>22</sup>H<sup>16</sup>O<sup>3</sup>N<sup>2</sup> : C = 74,12 0/0 ; H = 4,53 0/0 ; N = 7,87 0/0.

Le corps est bien cristallisé, presque blanc. Il noircit vers 250<sup>o</sup> environ et n'est pas encore fondu à 300<sup>o</sup>. Il est soluble dans les alcalis quand on ajoute beaucoup d'alcool et se réoxyde alors à l'air.

Nous avons pour plus de sûreté saponifié ce corps (0 g. 2) avec de la potasse bouillante à 25 0/0, acidulé, distillé et trouvé par titration également une molécule (0 g. 03) d'acide acétique, qui a d'ailleurs pu être nettement caractérisé par sa propre odeur et celle de l'éther acétique et de l'oxyde de cacodyle.

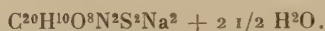
#### Acide $\alpha$ -mononaphtisoindigo-disulfonique.

Le mono- $\alpha$ -naphtisoindigo, traité avec 10 parties d'acide sulfurique concentré, donne après 5-10 minutes de chauffage au bain-marie ou bien après 1-2 jours à froid un acide disulfonique (L'un des groupes sulfoniques doit être fixé dans le noyau benzéique en position 5) <sup>(1)</sup>. La solution est

(<sup>1</sup>) HANSEN, Thèse, p. 28.

d'abord rouge, puis rouge orangé et vire finalement au vert-jaune. Versé dans l'eau tout doit se dissoudre avec une couleur rouge violacé. A cette solution on ajoute de la soude caustique puis on neutralise complètement avec du carbonate de soude pour obtenir un précipité du disulfonate de sodium. Le sel de potassium se fait d'une manière tout à fait analogue. Avec du sel marin, respectivement du KCl, il se précipite de la solution acide un corps soluble dans l'alcool, probablement le colorant acide.

### *Sel de sodium.*



Reprécipité dans l'eau additionnée d'alcool. Non cristallin, soluble dans l'eau froide ; insoluble dans l'alcool.

On sèche dans le dessiccateur jusqu'à poids constant et on dose l'eau de cristallisation par chauffage dans le vide au bain-marie, jusqu'à poids constant. Ce sel anhydre, ou mieux encore celui contenant l'eau de cristallisation (pour le contrôle) est incinéré avec une goutte d'acide sulfurique concentré pour le dosage du sodium.

### *Analyses :*

1<sup>o</sup> 0 g. 2821 de substance ont perdu 0 g. 0231 de H<sup>2</sup>O.

2<sup>o</sup> 0 g. 1465 de substance anhydre ont donné 0 g. 0398 de Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>.

D'où trouvé : H<sup>2</sup>O = 8,19 0/0 ; Na = 8,80 0/0.

Calculé pour C<sup>20</sup>H<sup>10</sup>O<sup>8</sup>N<sup>2</sup>S<sup>2</sup>Na<sup>2</sup> + 2 1/2 H<sup>2</sup>O : H<sup>2</sup>O = 8,02 0/0.

Calculé pour C<sup>20</sup>H<sup>10</sup>O<sup>8</sup>N<sup>2</sup>S<sup>2</sup>Na<sup>2</sup> : Na = 8,91 0/0.

Cet acide disulfonique teint la laine en violet noir, mais il déteint facilement. La soie se colore en rouge violacé moins foncé et encore beaucoup moins solide.

Nous avons traité aussi une petite quantité d'oxindol et d' $\alpha$ -naphtisatine dans l'acide sulfurique concentré au bain-

marie, puis versé dans l'eau, précipité avec de la soude et obtenu avec ce produit une teinte semblable sur la laine.

*Sel de potassium.*



Egalement reprécipité dans l'alcool dilué non cristallin ;

*Analyses :*

1<sup>o</sup> 0 g. 4024 de substance ont perdu 0 g. 0308 d'eau.

2<sup>o</sup> 0 g. 1553 de substance ont donné 0 g. 0451 de  $\text{K}^2\text{SO}^4$ .

D'où trouvé :  $\text{H}^2\text{O} = 7,65$  o/o ;  $\text{K} = 13,03$  o/o.

Calculé pour  $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{K}^2 + 2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$  :  $\text{H}^2\text{O} = 7,59$  o/o ;  
 $\text{K} = 13,18$  o/o.

*Sel de baryum.*



Par double décomposition du sel de sodium avec le chlorure de baryum. Non cristallin. Insoluble dans l'eau chaude.

*Analyses :*

0 g. 2296 de substance ont perdu 0 g. 0270 de  $\text{H}^2\text{O}$  et donné 0 g. 0770 de  $\text{BaSO}^4$ .

D'où trouvé :  $\text{H}^2\text{O} = 11,76$  o/o ;  $\text{Ba} = 19,73$  o/o.

Calculé pour  $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Ba} + 4 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$  :  $\text{H}^2\text{O} = 11,77$  o/o ;  
 $\text{Ba} = 19,95$  o/o.

*Sel d'argent.*



Par double décomposition du sel de sodium avec le nitrate d'argent. Soluble dans l'eau chaude. Non cristallin.

*Analyses :*

1<sup>o</sup> 0 g. 2107 de substance ont perdu 0 g. 0105 de H<sup>2</sup>O.

2<sup>o</sup> 0 g. 1528 de substance ont donné 0 g. 0458 de Ag.

D'où trouvé : H<sup>2</sup>O = 4,98 o/o; Ag = 29,97 o/o.

Calculé pour C<sup>20</sup>H<sup>10</sup>O<sup>8</sup>N<sup>2</sup>S<sup>2</sup>Ag<sup>2</sup> + 2 H<sup>2</sup>O : H<sup>2</sup>O = 4,99 o/o ;  
Ag = 29,88 o/o.

*β-naphtindol-3-indol-3'-indigo.*

Cette isoindigotine ne s'obtient ni directement au départ de la β-naphtisatine et de l'oxindol ni par déshydratation de l'isatane correspondant, en milieu acétique avec un peu d'acide chlorhydrique.

Si l'on traite le β-naphtisatane comme il a été dit pour le produit α pour en faire l'indigo, on obtient, après filtration à chaud et lavages à l'acide acétique, un produit presque blanc, cristallisable dans l'alcool, fondant à 300° environ, soluble dans KOH d'où l'acide chlorhydrique précipite de nouveau un produit blanc. Après refroidissement des eaux-mères il se précipite de la β-naphtisatine (F. 246°).

En partant de la naphtisatine (2 g.) et de l'oxindol (1 g. 5) nous avons récupéré après 2 heures 1/2 au bain-marie 1 g. 2 de β-naphtisatine (F. 248°).

Chauffé doucement à sec, le β-naphtisatane forme des gouttes rouges, soluble dans l'alcool froid, qui après évaporation laisse des cristaux rouges dont le point de fusion est de 240° ; c'est donc aussi de la naphtisatine.

Nous avons trouvé pourtant que le β-naphtisatane (4 g.) se transforme rapidement au sein de l'anhydride acétique (75 cm<sup>3</sup>) additionné d'une trace de H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> concentré. La masse vire au noir verdâtre pour donner finalement une belle solution violette, quand on chauffe. Cette solution filtrée, laisse précipiter à froid de beaux cristaux rouge-brun (1 g. 5) très solubles dans la pyridine, très peu solubles dans l'alcool. Ils communiquent à l'acide sulfurique concentré une

teinte verdâtre sale, virant lentement au bleu et après un jour, au brun-rouge. La réduction avec du zinc au sein de l'acide acétique fournit un leucodérivé qui est cristallisable dans l'acide formique. Il se réoxyde dans la pyridine, surtout à chaud, mais pas dans la potasse, dans laquelle il est soluble.

En traitant directement l'oxindol et la  $\beta$ -naphtisatine avec de l'anhydride acétique et une goutte de  $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentré nous avons bien obtenu la même teinte violette mais pas de précipité cristallin.

Si les analyses sont loin de s'accorder avec la mononaphtisoindigotine, elles ne concordent pas non plus avec l'indigo diacétylé :

1<sup>o</sup> 0 g. 1231 de substance ont donné 0 g. 3248 de  $\text{CO}^2$  et 0 g. 0473 de  $\text{H}^2\text{O}$ .

2<sup>o</sup> 0 g. 1176 de substance ont donné 0 g. 3080 de  $\text{CO}^2$  et 0 g. 0450 de  $\text{H}^2\text{O}$ .

3<sup>o</sup> 0 g. 1325 de substance ont dégagé 7 cm<sup>3</sup> 4 d'azote, mesurés à 16<sup>o</sup> et 749 mm.

D'où trouvé : 1<sup>o</sup> C = 71,96 o/o; H = 4,27 o/o; N = 6,50 o/o;

2<sup>o</sup> C = 71,43 o/o; H = 4,25 o/o

Calculé pour  $\text{C}^{24}\text{H}^{16}\text{O}^4\text{N}^2$  (mono- $\beta$ -naphtodiacétylisoindigo) :  
C = 72,68 o/o; H = 4,07 o/o; N = 7,07 o/o.

Après une cristallisation dans l'acide acétique les chiffres ne sont pas meilleurs :

4<sup>o</sup> 0 g. 1247 de substance ont dégagé 7 cm<sup>3</sup> d'azote, mesuré à 18<sup>o</sup> et 758 mm.

D'où trouvé : N = 6,57 o/o.

Pourtant la présence de deux groupes acétyles a pu être démontrée par titrage après décomposition de la molécule avec de la potasse chaude et identification par la réaction du cacodyle et l'odeur de l'éther acétique. De plus le produit ne laissait pas de cendres après calcination dans un creuset (<sup>1</sup>).

---

(<sup>1</sup>) Voir indirubine, MM. WAHL et BAGARD, *Bull.*, 4<sup>e</sup> série, t. V, p. 1040 (1909).

Il est à remarquer cependant que les produits de cette série sont très souvent difficiles à brûler et fournissent des chiffres faibles pour le carbone (Voir notamment le cas de l'isoindigotine elle-même <sup>(1)</sup>).

---

(1) P. 24.

## CHAPITRE III

### ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LES NAPHTISATINES

#### Naphtodisulfisatydes.

Le procédé de Laurent <sup>(1)</sup> pour l'obtention de la disulfisatyde, observé en même temps par Erdmann <sup>(2)</sup> et employé en 1924 par Hansen <sup>(3)</sup> puis par Faivret <sup>(4)</sup> pour les diméthyl-disulfisatydes et enfin par Fericean <sup>(5)</sup> pour les dichlorodisulfisatydes a été appliqué aux naptisatines. D'après nos expériences nous avons traité l'*α*-naptisatine presque sans modification du mode opératoire original, de la façon suivante.

5 g. de cette matière sont broyés et traités à l'ébullition dans 150 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique pour les dissoudre ou tout au moins pour les diviser finement. On ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'eau (3-5 o/o) et dans la solution encore chaude on fait passer un courant assez rapide de H<sup>2</sup>S. En 1/4 d'heure tout est dissous (une élévation de température comme dans le cas de l'isatine ordinaire n'a pas été observée, la réaction étant aussi plus

---

(<sup>1</sup>) LAURENT, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. III, p. 462 (1841); LAURENT, *Journal prakt. Chem.* (2), 25, p. 438.

(<sup>2</sup>) ERDMANN, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3<sup>e</sup> série, t. III, p. 359 (1841).

(<sup>3</sup>) A. WAHL et W. HANSEN, *C. R.*, t. CLXXVIII, p. 214 (1924); HANSEN, *Thèse*, p. 10

(<sup>4</sup>) A. WAHL et TH. FAIVRET, *Ann. Chimie*, 10<sup>e</sup> série, t. V, p. 340 (1926); FAIVRET, *Thèse*, p. 39.

(<sup>5</sup>) FERICEAN, *Thèse Paris*, 1928, p. 19.

lente quand on la laisse se produire à froid) La solution est rouge-jaune et après 5 minutes il commence à se former un beau précipité jaune clair.

Mais il vaut mieux filtrer rapidement et laisser alors une nuit au repos. La solution est alors jaune, le précipité très beau mais non cristallin, à part le soufre qui l'accompagne. Il est lavé à l'alcool méthylique, épuisé au  $\text{CS}_2$ ; il pèse alors 4 g. 42. Avec 1 g., récupéré par évaporation de l'alcool dans le vide, lavages (à l'alcool méthylique) et traitement au  $\text{CS}_2$ , on a 5 g. 42 de rendement.

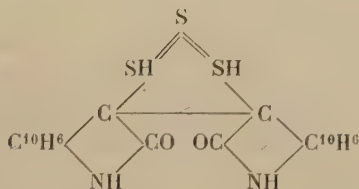
Ce produit n'a pu être recristallisé. Il noircit facilement à la chaleur au sein des dissolvants organiques. Ainsi quand on le dissout par exemple dans le phénol, filtre avec très peu d'alcool (ou d'acide acétique ou de toluène) et que l'on ajoute encore beaucoup de ce solvant, il se dépose jusqu'au lendemain un faible précipité presque noir. L'alcool et l'acide acétique laissant déposer un minime précipité noir. Quant on dissout dans la pyridine froide (voir plus loin la transformation en indigo) et précipite rapidement avec de l'éther, il se forme également un précipité floconneux, gris.

Aussi ce composé contenait-il beaucoup trop de *soufre* pour correspondre à la dinaphtodisulfisatyde. Voici quelques analyses de différents échantillons; traités tous par  $\text{CS}_2$  avant le dosage :

|                                                                                        |                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1 <sup>o</sup> Après une première extraction au Soxhlet. . . . .                       | 21,04 0/0 S      |
| Après une deuxième extraction au Soxhlet. . . . .                                      | 20,70            |
| 2 <sup>o</sup> Après 2 jours au Soxhlet . . . . .                                      | { 22,05<br>22,25 |
| 3 <sup>o</sup> Extraction sans Soxhlet, 3 fois plusieurs jours. . . . .                |                  |
| 4 <sup>o</sup> Extraction sans Soxhlet, 3 fois plusieurs jours. . . . .                | 22,77            |
| 5 <sup>o</sup> Extraction sans Soxhlet, 3 fois plusieurs jours. . . . .                | 20,70            |
| Ce même produit extrait encore pendant 4 heures<br>au Soxhlet avec du toluène. . . . . | 19,74            |
| Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{16}\text{S}^2\text{O}^2\text{N}^2$ . . . . .      | 14,98 0/0 S      |
| Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{16}\text{S}^3\text{O}^2\text{N}^2$ . . . . .      | 20,90            |

On voit que, même après une extraction par le toluène chaud, le produit contient toujours 3 atomes de soufre. Lors de cette expérience le toluène contenait bien une petite quantité de soufre mais une partie du produit s'était transformée en indigo (voir plus loin) que nous avons obtenu à cette occasion en beaux cristaux noirs.

Il apparaît bien qu'il se soit fixé un atome de soufre sur la molécule de disulfisatyde. Comme on le verra dans la suite, les propriétés de la naphtodisulfisatyde ne sont pas modifiées; sans vouloir discuter la formule de constitution possible, on pourrait concevoir que le troisième atome de soufre soit lié de la manière suivante :



Sur la  $\beta$ -naphtisatine  $\text{H}^2\text{S}$  réagit beaucoup plus lentement.

5 g. de  $\beta$ -naphtisatine sont rapidement chauffés dans 150 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, puis on ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'eau et fait passer le courant de  $\text{H}^2\text{S}$ . La naphtisatine pâlit très lentement, sans entrer en solution. Après 3 heures elle est presque blanche. Il reste souvent quelques cristaux rouges; le chauffage n'accélère pas beaucoup leur transformation. Même avec plus d'alcool et sans ajouter d'eau et en faisant passer un courant très rapide d'hydrogène sulfuré, nous n'avons jamais pu tout dissoudre. On filtre quand même (après 4-5 h.), lave à l'alcool méthylique, puis convenablement au sulfure de carbone. Rendement 5 g. 42 d'où 1 g. 27 s'étaient précipités d'un bel aspect mais amorphes de la solution filtrée après 2 jours de repos.

Ce produit n'a pas pu être cristallisé. Il n'est pas soluble dans l'alcool. De l'acide acétique il se forme un minime

précipité blanc. Dissous dans le phénol avec peu d'alcool à chaud nous avons eu après refroidissement des cristaux blancs, mais contenant beaucoup de soufre libre, le produit s'était donc décomposé. Comme nous n'avons pas réussi à faire le di- $\beta$ -naphthisoindigo à partir de ce composé, sa constitution demeure un peu incertaine.

En laissant réagir l'hydrogène sulfuré sur la  $\beta$ -naphtisatine dans l'alcool amylique ou butylique ou dans l'acide acétique les résultats ne furent pas meilleurs. A froid aucune réaction n'a lieu, à chaud, tout se dissout dans ces milieux (excepté l'alcool éthylique) mais les précipités peu colorés formés au repos se dissolvent avec une couleur rouge dans la pyridine sans donner un précipité noir d'indigo ; ces produits ne constituent donc pas la disulfisatide cherchée. D'ailleurs ces produits forment des mélanges que nous n'avons pu séparer par suite de leur insolubilité dans les solvants ordinaires. La démonstration qu'il s'agit bien de mélanges est apportée par le fait que la teneur en soufre varie entre 13,08 et 26,93 o/o.

### Influence de l'hydratation de l'alcool.

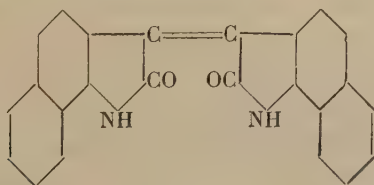
Nous avons observé qu'il est très recommandable d'ajouter de l'eau à l'alcool méthylique, dans lequel l'hydrogène sulfuré doit agir sur les naphtisatines. Avec trop d'eau la réaction ne se fait pas. L' $\alpha$ -naphtisatine se dissout dans un mélange à 5 o/o d'eau en 30 minutes, avec 25 o/o d'eau le précipité se transforme lentement sans entrer en solution. Dans l'eau, contenant seulement un peu d'alcool méthylique, elle ne réagit pas du tout et dans l'alcool méthylique pur la réaction demande souvent 3 heures et davantage. L'influence sur la vitesse de réaction est surtout mise en évidence pour la  $\beta$ -naphtisatine. La transformation dans l'alcool méthylique pur exige 2-3 jours, le courant de  $H^2S$  étant intermittent et le

produit abandonné à lui-même tant qu'il renferme un excès d' $\text{H}^2\text{S}$ . Avec 25 o/o d'eau le produit se dissout en l'espace de 4 à 5 heures. Nous avons répété des essais sur l'*isatine* ordinaire dans les conditions suivantes :

15 g. d'*isatine* en suspension dans 100  $\text{cm}^3$  d'alcool méthylique se dissolvent après avoir fait passer  $\text{H}^2\text{S}$  pendant 1 h. 1/4. Avec l'alcool méthylique contenant 10 o/o d'eau la réaction est encore plus rapide ; elle demande 3/4 d'heure. Au bout de 20 minutes la température atteint 30° C. La disulfisatyde se précipite plus complètement et aussi plus rapidement. Le rendement après 1 jour de repos (sans tenir compte des quantités récupérées par évaporation des eaux-mères) atteint 80 o/o ; dans le premier cas (après 2 jours de repos) il s'élève à 75 o/o.

#### Dédoublément des naphtodisulfisatydes par la pyridine.

L' $\alpha$ -dinaphtodisulfisatyde se dissout facilement dans la pyridine froide. Cette solution laisse rapidement déposer un précipité noir à chaud (lentement à froid) qui n'est autre chose que la *di- $\alpha$ -naphth-iso-indigotine*



comme il était à prévoir <sup>(1)</sup>.

Ce composé est amorphe, insoluble dans tous les dissolvants organiques. Pour l'analyse nous avons filtré rapidement la solution pyridique froide avant de laisser précipiter l'indigo à chaud, puis filtré de nouveau et lavé convenable-

(1) FAIVRET, *Thèse*, pp. 34 et 37.

ment à l'acide acétique bouillant et extrait par CS<sup>2</sup> pour enlever le soufre qui se forme dans la réaction.

### Analyses :

1<sup>o</sup> 0 g. 1338 de substance ont donné 0 g. 3890 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0520 de H<sup>2</sup>O.

2<sup>o</sup> 0 g. 1474 de substance ont donné 0 g. 4306 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0544 de H<sup>2</sup>O.

3<sup>o</sup> 0 g. 1595 de substance ont dégagé 10 cm<sup>3</sup> 4 d'azote, mesurés à 20<sup>o</sup> et 752 mm.

D'où trouvé : 1<sup>o</sup> C = 79,29 0/0 ; H = 4,32 0/0 ; N = 7,52 0/0 ;  
2<sup>o</sup> C = 79,67 0/0 ; H = 4,10 0/0.

Calculé pour C<sup>24</sup>H<sup>14</sup>O<sup>2</sup>N<sup>2</sup> : C = 79,54 0/0 ; H = 3,90 0/0 ;  
N = 7,74 0/0.

Nous n'avons pas réussi à sublimer cette isoindigotine dans le vide. Nous l'avons obtenue cristalline lors de l'extraction de la disulfisatyde avec le toluène au Soxhlet (voir plus haut). Elle constitue une poudre noir-bleu.

La pyridine aurait dû nous fournir deux molécules d' $\alpha$ -naphtoxindol à côté d'une molécule d'indigo suivant la réaction :

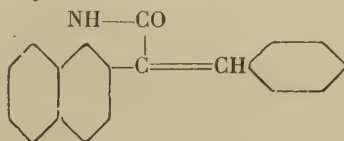


en admettant que la disulfisatyde est une formule normale. Nous l'avons chauffée au bain-marie quelques heures jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'indigo ; puis, après séparation de ce dernier, nous avons évaporé dans le vide ou bien versé dans l'eau. Mais nous avons toujours obtenu un corps très sale et une seule fois nous avons isolé, après plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué et l'acide acétique, un corps fondant à 230<sup>o</sup> environ en devenant noir. (L' $\alpha$ -naphtoxindol de Hinsberg fond à 245<sup>o</sup>).

Nous avons préparé son dérivé benzyldénique afin de caractériser l' $\alpha$ -naphtoxindol. Ce composé réagissait très bien avec la benzaldéhyde en présence d'une trace de pipéridine. Le nouveau composé jaune d'or fondait après une cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther à 241<sup>o</sup> C.

La petite quantité fut juste suffisante pour une analyse qui met hors de doute qu'il s'agit bien du

*benzylidène- $\alpha$ -naphthoxindol*



0 g. 0566 de substance ont donné 0 g. 1748 de  $\text{CO}_2$  et 0 g. 0247 de  $\text{H}_2\text{O}$ .

D'où trouvé : C = 84,23 o/o ; H = 4,85 o/o.

Calculé pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ON}$  : C = 84,1 o/o ; H = 4,8 o/o.

Le di- $\alpha$ -naphthisoindigo se forme aussi dans la *potasse* (1). On dissout la disulfisatyde dans la potasse caustique à 10 o/o puis on expose à l'air et l'indigo se dépose lentement à froid. L'acide chlorhydrique précipite des eaux-mères de l' $\alpha$ -naphtisatine et du soufre en dégageant du  $\text{SO}_2$  et de l' $\text{H}_2\text{S}$ .

Le *carbonate de soude* de même réagit mais à chaud seulement et sans que la « disulfisatyde » soit dissoute.

La réaction a également lieu avec l'ammoniaque.

Mais il se forme beaucoup plus d'indigo dans toutes ces réactions qu'il ne s'en forme à partir de la disulfisatyde ordinaire.

La  $\beta$ -dinaphtodisulfisatyde réagit tout à fait autrement. Elle est très soluble dans la pyridine à froid. En chauffant, la couleur passe au vert sans formation d'aucun précipité.

La *potasse* caustique dissout le corps et laisse déposer lentement un composé vert également très soluble dans la pyridine avec une teinte verte.

(1) HANSEN, *Thèse*, p. 21.

Le carbonate de soude ne semble pas altérer le corps au bain-marie. Mais HCl précipite après filtration de la  $\beta$ -naphthisatine : F. 245°) et ce qui reste sur le filtre ne réagit plus avec le chlorure cuivreux (voir plus loin).

#### Réduction de la di- $\alpha$ -naphtisoindigotine.

On réduit ce colorant comme la mononaphtisoindigotine avec du zinc dans l'acide acétique. La décoloration est beaucoup plus lente à cause de l'insolubilité du produit. On verse dans l'eau sans soulever le zinc qui se trouve au fond, ou bien on laisse au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le métal. Il nous a été impossible de cristalliser la leucodinaphtisoindigotine à cause de sa très faible solubilité dans tous les solvants. Dissoute dans la potasse caustique, aqueuse ou alcoolique, et versée immédiatement après filtration dans l'acide chlorhydrique elle s'oxyde toujours partiellement.

#### Réduction acétylante.

Nous avons traité 3 g. de ce même indigo dans 60 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique bouillant avec 3 g. d'acétate de sodium et 10 g. de zinc pendant 2 heures, comme il avait été fait avec l'indigo homologue ne contenant qu'un seul noyau benzénique, la réaction étant seulement plus lente. Elle aurait dû nous fournir la diacétyl-leuco- $\alpha$ -dinaphtisoindigotine. Mais le corps légèrement gris, obtenu en versant le mélange dans l'eau et en dissolvant le zinc inaltéré par l'acide chlorhydrique étendu au bain-marie, était insoluble dans tous les dissolvants, tels que l'acide acétique, l'anhydride acétique et l'acétone.

#### Acide $\alpha$ -dinaphtisoindigo disulfonique.

Le di- $\alpha$ -naphtisoindigo se dissout dans l'acide sulfurique avec une teinte brun sale, qui passe bientôt au vert. Quand

on le chauffe 20 minutes au bain-marie dans 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré ou quand on laisse à la température ordinaire pendant un jour, la couleur est vert-brun ; en versant dans l'eau tout est soluble avec une belle coloration bleue, mais à chaud seulement. Les sels de sodium ou de potassium se font exactement comme ceux de l'acide  $\alpha$ -mononaphthisoindigo disulfonique.

Ils teignent la laine et la soie assez solidement en noir bleuâtre.

#### *Sel de sodium.*



Ce sel cristallise bien en fines aiguilles noires à reflet violacé dans un mélange d'eau et d'alcool ; il n'est pas soluble dans l'eau froide.

#### *Analyses :*

1<sup>o</sup> 0 g. 2772 de substance ont perdu 0 g. 0318 de  $\text{H}^2\text{O}$ .

2<sup>o</sup> 0 g. 1735 de substance ont donné 0 g. 0377 de  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ .

D'où trouvé :  $\text{H}^2\text{O} = 11,47$  0/0 ;  $\text{Na} = 7,04$  0/0.

Calculé pour :  $\text{C}^{24}\text{H}^{12}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 11,29$  0/0 ;  $\text{Na} = 7,21$  0/0.

#### *Sel de potassium*



Se comporte comme le sel de sodium. Cristallin.

#### *Analyses :*

1<sup>o</sup> 0 g. 1586 de substance ont perdu 0 g. 0112 de  $\text{H}^2\text{O}$ .

2<sup>o</sup> 0 g. 1228 de substance ont donné 0 g. 0336 de  $\text{K}^2\text{SO}^4$ .

D'où trouvé :  $\text{H}^2\text{O} = 7,04$  0/0 ;  $\text{K} = 12,28$  0/0.

Calculé pour  $\text{C}^{24}\text{H}^{12}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{K}^2 + 2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$  :  $\text{H}^2\text{O} = 7,00$  0/0 ;  $\text{K} = 12,15$  0/0.

*Sel de baryum.*

S'obtient par double décomposition du sel de sodium avec le chlorure de baryum. Insoluble dans l'eau chaude. Longs cristaux noirs microcristallins.

*Analyses :*

0 g. 2691 de substance ont perdu 0 g. 0199 de  $\text{H}^2\text{O}$  et ont donné 0 g. 0880 de  $\text{BaSO}^4$ .

D'où trouvé :  $\text{H}^2\text{O} = 7,40$  o/o ;  $\text{Ba} = 19,24$  o/o.

Calculé pour  $\text{C}^{24}\text{H}^{12}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$  :  $\text{H}^2\text{O} = 7,60$  o/o ;  $\text{Ba} = 19,31$  o/o.

*Sel d'argent.*

S'obtient par double décomposition du sel de sodium avec le nitrate d'argent. Peu soluble dans l'eau chaude. Cristallin, longs fils verts sous le microscope.

*Analyses :*

10 0 g. 2556 de substance ont perdu 0 g. 0173 de  $\text{H}^2\text{O}$ .

20 0 g. 0903 de substance ont donné 0 g. 246 de Ag.

D'où trouvé :  $\text{H}^2\text{O} = 6,77$  o/o ;  $\text{Ag} = 27,24$  o/o.

Calculé pour  $\text{C}^{24}\text{H}^{12}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Ag}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 6,84$  o/o ;  $\text{Ag} = 27,31$  o/o

Remarque : M. B. Homolka <sup>(1)</sup> a indiqué une préparation très élégante de l'isoindigotine. Ce savant laisse réagir du sulfure de sodium et  $\text{NH}^3$  sur l'isatine en milieu aqueux au bain-marie. Nous avons eu 30 o/o de rendement et appliqué cette réaction aux naphtisatines. Le corps noir, obtenu au

---

(1) FRIEDLÄNDER UND SANDER, *Berichte*, t. LVII, p. 648 (1924).

départ de l' $\alpha$ -naptisatine, et qui était sûrement l'indigo, s'est formé avec un rendement inférieur à 10 0/0 de la théorie ; nous n'avons pas pu séparer le  $\beta$ -dinaptisoindigo.

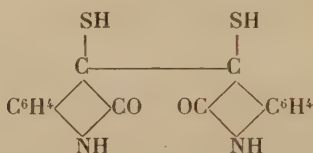
Dans tous les cas HCl précipitait de l'isatine ou de la naptisatine des eaux-mères.

---

## CHAPITRE IV

### ACTION DU CHLORURE CUIVREUX SUR LES DISULFISATYDES

Parmi les arguments qui ont été fournis pour attribuer à la disulfisatyde la formule de constitution :



Wahl et Hansen<sup>(1)</sup> ont indiqué la transformation de la disulfisatyde en leucoisindigotine.

Cette transformation se trouve facilement réalisée lorsqu'on fait bouillir la disulfisatyde en suspension dans l'acide acétique glacial et qu'on y ajoute de la poudre de zinc en léger excès. Lorsque la réaction est terminée la solution peut être traitée de diverses manières ; on peut la filtrer, laver le zinc et précipiter la solution filtrée par l'eau ; filtrer le précipité, éliminer le sulfure de zinc par HCl dilué et faire cristalliser dans l'alcool. Ou bien on peut verser le produit total de la réaction dans l'eau, décomposer le sulfure de zinc formé, par l'HCl étendu, filtrer le produit et faire cristalliser dans l'alcool. Nous avons pensé qu'il serait peut-être possible de passer directement de la disulfisatyde à l'isindigo-

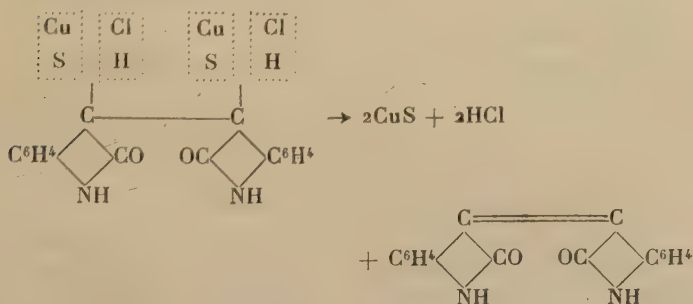
---

(<sup>1</sup>) WAHL et HANSEN, *C. R.*, t. CLXXVIII, p. 214 (1924).

tine, à condition de trouver un réactif approprié qui éliminerait à la fois le soufre et l'hydrogène.

Nous avons trouvé que le chlorure cuivreux répond précisément à ces conditions et nous avons observé qu'en faisant bouillir en milieu acétique la disulfisatyde avec le chlorure cuivreux en léger excès on obtient avec une extrême facilité de l'isoindigotine à l'état cristallisé, tandis que le chlorure cuivreux se trouve transformé en sulfure noir. Pour l'éliminer il suffit de filtrer la solution acétique bouillante de laquelle l'isoindigotine se dépose en magnifiques cristaux mordorés.

La réaction peut s'écrire :



### Disulfisatyde.

2 g. de disulfisatyde ont été traités par 1 g. 8 de  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$  (théorie 1 g. 2) dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique bouillant. Après filtration à chaud l'isoindigotine se dépose en beaux cristaux rouges mordorés auxquels se trouvent mêlées de fines aiguilles blanches de soufre facilement éliminées par un lavage au sulfure de carbone. Après filtration de l'isoindigo, les eaux-mères peuvent être traitées par de nouvelles quantités de chlorure cuivreux et l'on s'arrête lorsque celui-ci ne noircit plus. Le rendement en isoindigotine ne dépasse guère 50 o/o de celui indiqué par la théorie.

Pour avoir la certitude que le colorant obtenu est bien l'iso-indigotine nous en avons fait l'analyse :

1° 0 g. 1555 de substance ont donné 0 g. 4174 de  $\text{CO}_2$  et 0 g. 0568 de  $\text{H}_2\text{O}$ .

2° 0 g. 1895 de substance ont donné 0 g. 5075 de  $\text{CO}_2$  et 0 g. 0710 de  $\text{H}_2\text{O}$ .

D'où trouvé : 1°  $\text{C} = 73,21$  o/o ;  $\text{H} = 4,06$  o/o ; 2°  $\text{C} = 73,04$  o/o ;  $\text{H} = 4,16$  o/o.

Calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  :  $\text{C} = 73,28$  o/o ;  $\text{H} = 3,80$  o/o.

On trouve dans les eaux-mères une certaine quantité d'isatine que nous avons caractérisée par son point de fusion, et sa phénylhydrazone fondant à 208° C. (210°-211° C.).

En opérant sur une quantité plus importante de matière, 10 g. par exemple, on retrouve 1 g. 08 de soufre, c'est-à-dire environ la moitié du soufre contenu dans la disulfisatyde mise en réaction.

### **p-Diméthylidisulfisatyde.**

L'action du chlorure cuivreux est faite dans les mêmes conditions. Le traitement du produit est légèrement différent par suite de l'insolubilité complète du p-diméthylisoindigo. On opère alors de la manière suivante :

La paradiméthylidisulfisatyde (2 g.) est dissoute dans l'acide acétique chaud (50 cm<sup>3</sup>), filtrée et bouillie avec du  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$  (1 g. 5 ; théorie : 1 g. 1) pendant 2 heures. On essore et la masse noire de sulfure de cuivre, de soufre et d'isoindigo est traitée pendant 2 heures à l'acide chlorhydrique concentré bouillant, puis lavée avec  $\text{CS}_2$ .

Ce qui reste est du p-diméthyl-iso-indigo cristallin (0 g. 9) exempt de cuivre et de soufre. Rendement 55 o/o.

#### *Analyse :*

0 g. 1634 de substance ont donné 0 g. 4435 de  $\text{CO}_2$  et 0 g. 0721 de  $\text{H}_2\text{O}$ .

D'où trouvé :  $C = 74,02$  o/o ;  $H = 4,90$  o/o.

Calculé pour  $C^{12}H^{14}O^2N^2$  :  $C = 74,48$  o/o ;  $H = 4,83$  o/o

### O-diméthyl-disulfisatyde

On opère exactement comme dans le cas précédent, en enlevant le sulfure de cuivre du produit de réaction par HCl et le soufre par  $CS_2$  au Soxhlet. Rendement en O-diméthyl-iso-indigotine 43 o/o. Le produit n'est pas cristallin et extrêmement peu soluble dans tous les dissolvants.

#### Analyse :

0 g. 1112 de substance ont dégagé 9 cm<sup>3</sup> 2 d'azote à 18° C. et 749 mm.

D'où trouvé :  $N = 9,57$  o/o.

Calculé pour  $C^{12}H^{14}O^2N^2$  :  $N = 9,66$  o/o.

### O-dichloro-disulfisatyde.

On traite comme l'o- et la p-diméthyl-disulfisatyde. Rendement en o-dichloro-iso-indigotine 55 o/o. Elle est cristalline et insoluble dans tous les dissolvants.

#### Analyse :

0 g. 1223 de substance ont donné 0 g. 2606 de  $CO_2$  et 0 g. 0288 de  $H_2O$ .

D'où trouvé :  $C = 58,11$  o/o ;  $H = 2,62$  o/o.

Calculé pour  $C^{12}H^8O^2N^2Cl^2$  :  $C = 58,01$  o/o ;  $H = 2,44$  o/o.

### Naphtodisulfisatydes.

On a fait réagir le chlorure cuivreux sur les naphtodisulfisatydes mais les résultats ont été beaucoup moins nets que dans les cas précédents.

L' $\alpha$ -naphthodisulfisatyde a fourni ainsi un produit qui débarrassé du sulfure de cuivre et du soufre se présente sous la forme d'un précipité amorphe bleu-noir insoluble dans tous les dissolvants, qu'il a par conséquent été impossible de purifier. On en a néanmoins fait une analyse qui a donné les chiffres suivants :

0 g. 1143 de substance ont dégagé 7 cm<sup>3</sup> 4 d'azote, mesurés à 18° et 755 mm.

D'où trouvé : N = 7,55 o/o.

Calculé pour C<sup>24</sup>H<sup>14</sup>O<sup>2</sup>N<sup>2</sup> : N = 7,74 o/o.

Il semble donc qu'il s'agisse bien du dinaphtiso-indigo ou  $\alpha$ -dinaphtindol-3-3'-indigo.

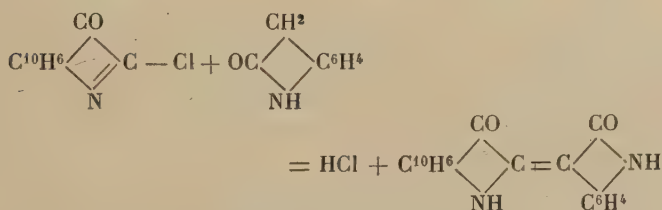
Avec la  $\beta$ -dinaphtodisulfisatyde le résultat est encore moins intéressant; tout d'abord parce que le produit de départ est plus difficile à obtenir à l'état pur et ensuite parce que celui-ci est insoluble dans l'acide acétique. En faisant cependant réagir sur la suspension de ce produit le chlorure cuivreux, la solution se colore et on peut isoler un produit coloré en bleu-noir amorphe et peu stable que l'on n'a pas analysé.

---

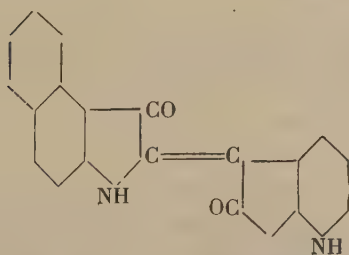
## CHAPITRE V

### MONONAPHTINDIRUBINES

MM. Wahl et Bagard <sup>(1)</sup> ont réalisé une nouvelle synthèse de l'indirubine en faisant agir le chlorure d'isatine sur l'oxindol. Nous avons effectué la même réaction avec les chlorures des naphtisatines  $\alpha$  et  $\beta$ . Seul le dernier de ces chlorures nous a fourni l'indirubine cherchée.



$\beta$ -Naphtindol-2-indol-3'-indigo.



On chauffe 4 g. 5 de  $\beta$ -naphtisatine et 5 g. de  $\text{PCl}^5$  dans 50 cm<sup>3</sup> de chlorobenzène sec. La naphtisatine se dissout

(1) WAHL et BAGARD, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. V, p. 1039 (1909).

d'abord puis il se dépose un précipité brun de chlorure de naphtisatine. En une heure environ le dégagement de HCl cesse et on réunit avec une solution de 3 g. d'oxindol dans 25 cm<sup>3</sup> du même solvant et chauffe encore quelques heures à l'ébullition ou au bain-marie.

Après qu'on a lavé à l'alcool chaud, qui dissout une impureté violacée, on a 6 g. 6 d'un corps noir qui par cristallisation dans la pyridine, dans laquelle il est très soluble, donne avec beaucoup de perte l'indirubine pure, presque noire. Sous le microscope elle se présente en belles aiguilles rouges.

### *Analyses :*

1<sup>o</sup> 0 g. 1080 de substance ont donné 0 g. 3056 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0383 de H<sup>2</sup>O ;

2<sup>o</sup> 0 g. 0996 de substance ont dégagé 7 cm<sup>3</sup> 6 d'azote, mesurés à 19<sup>o</sup> et 748 mm.

D'où trouvé : C = 77,17 o/o ; H = 3,94 o/o ; N = 8,78 o/o.

Calculé pour C<sup>20</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup>N<sup>2</sup> : C = 76,90 o/o ; H = 3,89 o/o ; N = 8,98 o/o.

Ce corps est soluble dans l'aniline et lui communique ainsi qu'à la pyridine une belle teinte rouge. Il est peu soluble dans l'anhydride acétique et encore moins dans l'acide acétique ou dans les autres dissolvants usuels. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> concentré le dissout avec une belle teinte bleue qui après un jour vire au rouge-brun. Il ne sublime pas. Cette indirubine donne une cuve jaune qui teint le coton faiblement en rouge terne.

La condensation effectuée dans les mêmes conditions avec le chlorure de l'*α*-naphtisatine, donne un corps noir amorphe qui lavé à l'alcool, laisse un résidu ne donnant pas de cuve. Ce produit se dissout dans l'aniline ou la pyridine sans coloration.

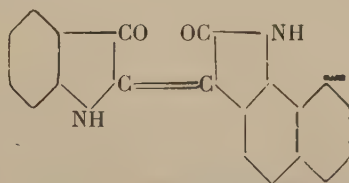
On a essayé de faire réagir ce chlorure sur l'oxindol dans diverses conditions, notamment à froid et à 160<sup>o</sup> en présence

de dissolvants inertes. Ces essais n'ont pas eu plus de succès.

Du reste il est frappant que les brevets ne mentionnent que le chlorure de  $\beta$ -naptisatine quand il s'agit de condensations semblables <sup>(1)</sup>.

Le procédé plus ancien de Baeyer <sup>(2)</sup>, exécuté plus tard par Forrer <sup>(3)</sup> et qui consiste à faire agir l'acide indoxylrique sur l'isatine conduit au même produit que la voie suivie par MM. Wahl et Bagard lorsqu'il s'agit de l'indirubine ordinaire ; mais il fournit des corps isomères quand on prépare les indirubines substituées ou contenant deux noyaux différents. Nous avons donc condensé l'acide indoxylrique c'est-à-dire le produit de la fusion de l'acide phénylglycinecarbonique, contenant environ 10 o/o d'acide indoxylcarbonique avec les naptisatines.

*$\alpha$ -Naptindol-3-indol-2-indigo.*



3 g. d' $\alpha$ -naptisatine et la même quantité d'acide indoxylrique (dans notre cas 30 g. de fonte brute) ont été bouillis avec 300 cm<sup>3</sup> d'un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, acidulé par 40 cm<sup>3</sup> environ d'acide chlorhydrique concentré. Au bout de 7 heures il s'est formé un précipité noir non cristallin pesant 5 g. 4 qui, essoré, a été dissous dans beaucoup d'acide acétique bouillant. Par refroidissement la solution violette laisse déposer des cristaux presque noirs avec un reflet verdâtre.

(<sup>1</sup>) FRIEDLÄNDER, 10, p. 527 ; *D. R. P.*, 241827.

(<sup>2</sup>) BÄYER, *Berichte*, 14, 1745 (1881).

(<sup>3</sup>) FORRER, *Berichte*, 17, 976 (1884).

*Analyses :*

1<sup>o</sup> 0 g. 1246 de substance ont donné 0 g. 3512 de CO<sup>2</sup> et 0 g. 0457 de H<sup>2</sup>O.

2<sup>o</sup> 0 g. 0769 de substance ont dégagé 5 cm<sup>3</sup> 8 d'azote, mesurés à 20°5 et 754 mm.

D'où trouvé : C = 76,87 0/0 ; H = 4,08 0/0 ; N = 8,72 0/0.

Calculé pour C<sup>20</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup>N<sup>2</sup> : C = 76,90 0/0 ; H = 3,89 0/0 ; N = 8,98 0/0.

On peut également faire cristalliser ce produit dans l'aniline et la pyridine mais il est très soluble dans ce dernier dissolvant. Il communique à l'acide sulfurique concentré une couleur violette qui à froid passe de suite au bleu-vert, puis lentement au bleu pur. La cuve jaune teint le coton en bleu un peu violacé.

La même réaction effectuée avec la *β-naphtisatine* n'a pas donné l'indirubine correspondante.

Ainsi 3 g. de naphtisatine et 30 g. de fonte brute d'acide phénylglycinecarbonique en suspension dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 150 cm<sup>3</sup> d'eau ont été chauffés et ont fourni un composé qui a paru être identique avec l'indirubine ordinaire. La formation de ce composé étant anormale et pouvant résulter d'une oxydation par l'air on a répété la même expérience d'abord dans une atmosphère de gaz d'éclairage puis au sein de l'acide carbonique.

Le produit de la réaction est toujours bien cristallisé. Après redissolution dans l'aniline, il se présente en cristaux rouge foncé qui ont été soumis à l'analyse et ont donné pour l'azote N = 10,98 0/0 au lieu de 8,98 0/0, calculé pour la naphtindirubine. Le produit provenant d'une autre préparation, recristallisé dans l'acide acétique a donné les chiffres suivants :

*Analyse :*

0 g. 1404 de substance ont dégagé 12 cm<sup>3</sup> 4 d'azote, mesurés à 18° et 764 mm.

D'où trouvé :  $N = 10,42$  o/o.

Calculé pour  $C^{20}H^{12}O^2N^2$  : (naphthindirubine)  $N = 8,98$  o/o.

Calculé pour  $C^{16}H^{10}O^2N^2$  : (indirubine ordinaire)  $N = 10,70$  o/o.

Ces chiffres correspondent bien à ceux que demanderait l'indirubine.

Afin de confirmer ce résultat nous avons procédé à la réduction acétylante qui nous a effectivement fourni un dérivé acétylé cristallisé fondant à  $204^0$  comme celui préparé par Schunk et Marchlewski (<sup>1</sup>).

Des essais dans l'acide acétique concentré ou au milieu acidulé par l'acide chlorhydrique n'ont pas fourni davantage la naphthindirubine. La  $\beta$  naphtisatine doit jouer le rôle d'un oxydant, l'indoxyle seul donnant très peu d'indirubine dans les mêmes conditions.

Il est remarquable que l'acide indoxylrique se condense avec l' $\alpha$ -naphtisatine d'une manière normale tandis qu'il réagit d'une façon anormale sur la  $\beta$ -naphtisatine. On a vu que dans le cas de l'action des chlorures de naphtisatine sur l'oxindol c'est, au contraire, le chlorure de la  $\beta$ -naphtisatine qui fournit l'indirubine correspondante tandis que la réaction ne se produit pas lorsqu'il s'agit du chlorure de l'isatine  $\alpha$ . Nous ne voyons à quelle raison est due cette différence de réactivité tout à fait remarquable.

D'autre part la formation d'indirubine ordinaire dans la réaction de la  $\beta$ -naphtisatine indique que cette dernière ne prend pas part à la réaction si ce n'est peut-être que pour oxyder une partie de l'acide indoxylrique. On sait d'ailleurs qu'il se forme toujours à côté de l'indigo une certaine quantité d'indirubine ; dans le cas présent c'est celle-ci qui prédomine.

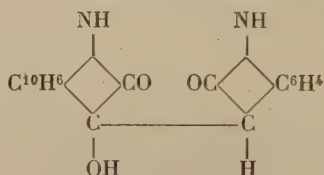
---

(<sup>1</sup>) SCHUNK et MARCHLEWSKI, *Berichte*, t. XXVIII, p. 2525 (1895).

## CONCLUSIONS

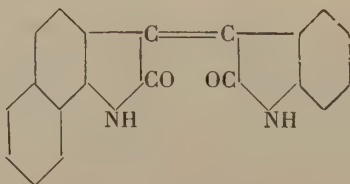
1<sup>o</sup> En préparant les matières premières nécessaires à ce travail nous avons obtenu le di- $\beta$ -naphtyl-diaminomalonate d'éthyle qui n'avait pas encore été décrit. Nous avons également observé un nouveau mode de formation de la  $\beta$  naphtisatine en chauffant l'éther mésoxalique avec la  $\beta$ -naphtylamine en milieu chlorhydrique très dilué.

2<sup>o</sup> Nous avons pu obtenir les phénonaphtisatanes :



en faisant agir l' $\alpha$ - et la  $\beta$ -naphtisatine sur l'oxindol ; ce qui montre la généralité de la condensation de l'oxindol avec les isatines.

L'action des déshydratants sur ces isatanes mixtes n'a fourni l'isoindigotine correspondante que dans le cas du dérivé de l' $\alpha$ -naphtylamine.



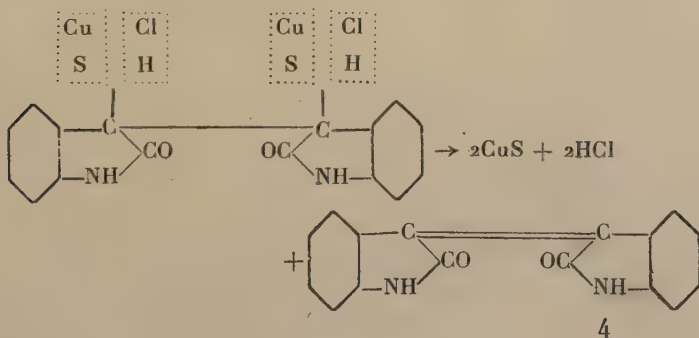
Nous n'avons pas pu isoler l'isoindigotine au départ de l'isomère  $\beta$ , par contre la mono- $\alpha$  naphtisoindigotine a pu être caractérisée par le dérivé acétylé de son leuco-dérivé ainsi que par les sels de son acide disulfonique.

3° Les naphtisatines traitées par l'hydrogène sulfuré au sein de l'alcool méthylique et à froid ont fourni des produits dont les réactions correspondent à celles des dinaphtodisulfisatydes. Toutefois l'analyse indique une teneur en soufre plus élevée que celle qui correspondrait aux dinaphtodisulfisatydes. Il semble qu'un atome de soufre se soit fixé sur celles-ci.

La di- $\alpha$  naphtodisulfisatyde a pu être transformé facilement en dinaphtoisindigotine par l'action des réactifs alcalins : potasse, soude, pyridine. La matière colorante a pu être caractérisée par les sels de son acide disulfonique. Le dédoublement par la pyridine donne à côté de la dinaphtoisindigotine du naphtoxindol qui a pu être caractérisé par son dérivé benzyldénique.

Dans le cas de la  $\beta$ -naphtisatine la réaction de l'hydrogène sulfuré donne un produit dont la purification n'a pas pu être poussée à fond. Celui-ci n'a pu être transformé en di- $\beta$ -naphtisoisindigotine par l'action des alcalis.

4° Nous avons trouvé une réaction qui permet de passer directement des disulfisatydes aux isoindigotines correspondantes. Jusqu'ici on avait transformé par la réaction du zinc, la disulfisatyde en leucoisoindigotine (Hansen) ; or si l'on remplace le zinc par  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$ , l'ébullition de ce réactif avec les disulfisatydes donne du sulfure de cuivre et le colorant qu'il est facile de séparer :



Cette réaction paraît générale.

5° Pour terminer ce travail nous avons fait agir les chlorures des naphtisatines sur l'oxindol, réaction qui constitue une synthèse des indirubines (Wahl et Bagard). Il est singulier que tandis que le chlorure de  $\beta$ -naphtisatine donne sans difficulté la mononaphtindirubine attendue, le chlorure d' $\alpha$ -naphtisatine se comporte différemment.

Nous avons fait agir enfin l'acide indoxylique sur les naphtisatines (Baeyer). Cette réaction qui doit également fournir des indirubines s'est effectuée par contre avec l' $\alpha$ -naphtisatine ; elle ne se fait pas avec l'homologue  $\beta$ .

---

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Étude de l'oxydation réversible  
du gaz sulfureux.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 mars 1929.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

*Pour le Recteur,*

*l'Inspecteur de l'Académie,*

A. MAURELLET.





